

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295690

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/92	1 0 1		C 0 7 D 311/92	1 0 1
491/052		9271-4C	491/052	
493/04	1 0 6		493/04	1 0 6 A
495/04	1 0 1		495/04	1 0 1
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-102174

(22)出願日 平成7年(1995)4月26日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 原 忠司

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(72)発明者 百田 潤二

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(54)【発明の名称】 クロメン化合物

(57)【要約】

【構成】 3位の位置にナフチル基およびフェニル基を有し、しかもb位でベンゼン環が縮合した基本構造を有するかまたはピラン環のb位に不飽和複素環が縮合した基本構造を有するクロメン化合物とそれからなるフォトクロミック材に関する。

【効果】 優れたフォトクロミック性を有し、濃い発色濃度と速い退色速度を特徴とする。

102174

ALC
25

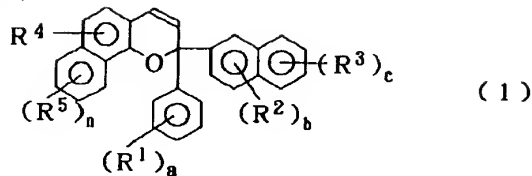
112

112

not ok

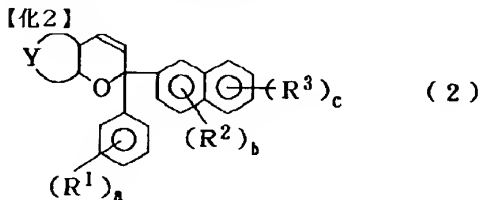
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



{但し、R¹、R²およびR³は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基であり、R⁴およびR⁵は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アシル基、シアノ基、アミノ基、アシロキシ基、ベンゾイロキシ基またはハロゲン原子であり、a、b、cおよびnは、各置換基の個数を示し、各々1または2の整数である。}で表されるクロメン化合物。

【請求項2】 下記一般式(2)



{但し、
【化3】



は、置換若しくは非置換の不飽和複素環基であり、R¹、R²およびR³は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基であり、a、bおよびcは、各置換基の個数を示し、各々1または2の整数である。}で表されるクロメン化合物。

【請求項3】 請求項1または2記載のクロメン化合物よりなるフォトクロミック材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で着色もしくは濃色した形態に変化し、その変化が可逆的で、高い発色濃度を有し且つ無色状態へ戻る速度(以下、退色速度という)が速い性質を示す新規なクロメン化合物に関する。

【0002】

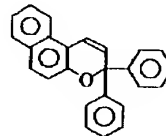
【従来の技術】フォトクロミズムとは、ここ数年来注目を引いてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射を止めて暗所におくと元の色にもどる可逆作用のことである。この性質を有する化合

※物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ従来からいろいろな化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

【0003】USP3567605には下記構造のクロメン化合物が記載されている。

【0004】

【化4】



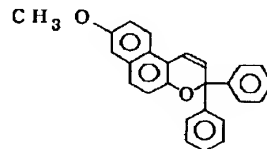
20

【0005】このクロメン化合物は室温付近(20~30℃)において、フォトクロミック性を示すものの、紫外線を照射したときの発色濃度は低く実用的ではない。

【0006】また、USP9300873には下記構造のクロメン化合物が開示されている。

【0007】

【化5】



30

【0008】この化合物は上記USP3567605記載化合物に比べ、発色濃度は増加したものの、退色速度は遅く、実用的には満足のいく物ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、室温付近での発色濃度が高く、しかも退色速度の速いフォトクロミック化合物を得るため鋭意研究を行った。

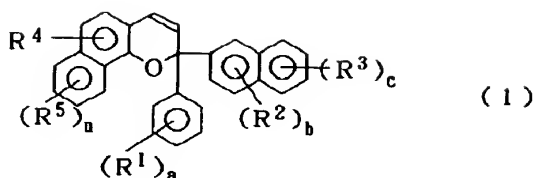
【0010】

【課題を解決するための手段】その結果、新規なクロメン化合物の合成に成功し、該クロメン化合物は、室温付近及び室温以上の発色濃度が高く、しかも退色速度が速い性質を示すことを見だし、本発明を完成させるにいたった。

【0011】すなわち、本発明は、一般式(1)

【0012】

【化6】

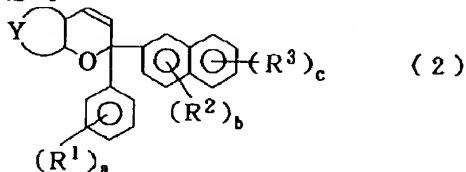


【0013】(但し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基であり、 R^4 および R^5 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アシル基、シアノ基、アミノ基、アシロキシ基、ベンゾイロキシ基またはハロゲン原子であり、 a 、 b 、 c および n は、各置換基の個数を示し、各々1または2の整数である。)で表されるクロメン化合物に関する。

【0014】または、下記一般式(2)

【0015】

【化7】



【0016】(但し、

【0017】

【化8】



【0018】は、置換若しくは非置換の不飽和複素環系であり、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基であり、 a 、 b および c は、各置換基の個数を示し、各々1または2の整数である。)で表されるクロメン化合物に関する。

【0019】他の発明は、上記いずれかのクロメン化合物よりなるフォトクロミック材である。

【0020】上記一般式(1)または(2)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基である。

【0021】上記のアルキル基及びアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このアルキル基をより具体的に例示するとメチル基、エチル基、イソプロピル基等であり、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基である。また、上記のアリール基は炭素数6~10であることが好ましく、具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としては、炭素数7~14であることが好ま

しく、具体的にはベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0022】一般式(1)または(2)中、 a は置換基 R^1 の個数を、 b は置換基 R^2 の個数をおよび c は置換基 R^3 の個数を示し、各々は1または2の整数である。

【0023】置換基 R^1 、 R^2 および R^3 の置換位置は特に制限されないが、 R^1 は一般式(1)中のフェニル基の o または p 位に、 R^2 はナフチル基の1または3位に置換された化合物が、発色濃度が高いので好ましい。

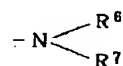
【0024】上記一般式(1)中、 R^4 および R^5 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アシル基、シアノ基、アミノ基、アシロキシ基、ベンゾイロキシ基またはハロゲン原子である。

【0025】一般式(1)中のアルキル基及びアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このアルキル基を具体的に例示するとメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基等が挙げられ、また、アリール基は炭素数6~10であることが好ましく、具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としては、炭素数7~14であることが好ましく、具体的にはベンジル基、フェニルエチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。アシル基は特に限定されないが、一般には炭素数2~10、好ましくは2~7であることが好適である。このアシル基を具体的に例示するとアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0026】一般式(1)中のアミノ基は特に限定されないが、好適には、一般式

【0027】

【化9】



【0028】(但し、 R^6 および R^7 は、同種または異種の水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基で示される基であるか、または、一般式

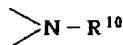
【0029】

【化10】



【0030】(但し、 R^6 および R^9 は同種または異種のアルキレン基であり、 X は酸素原子、イオウ原子または下記式

【0031】
【化11】



【0032】(但し、 R^{10} はアルキル基である。)で示される基である。)で表されるアミノ基が用いられる。

【0033】上記アミノ基の一般式中、 R^6 、 R^7 、 R^{10} で示されるアルキル基としては、特に制限されないが、一般的には炭素数1~20、好ましくは、1~4であることが好適である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基等が挙げられる。アリール基としては炭素数6~10であることが好ましく、具体的には、フェニル基またはナフチル基等が挙げられる。アラールキル基としては炭素数7~14であることが好ましく、具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピルまたはナフチルメチル基等が挙げられる。 R^6 および R^9 で示されるアルキレン基としては、特に制限されないが、一般的には炭素数1~4、好ましくは、1~2であることが好適である。具体的にはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。

【0034】好適なアミノ基を具体的に例示すると、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、ベンジルメチルアミノ基、ベンジリエチルアミノ基、フェニルベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ナフチルメチルエチルアミノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、ピペラジノ基、メチルピペラジノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、アジリジノ基、チアゾリジノ基またはインドリノ基等が挙げられる。中でも、ピペリジノ基、ピペラジノ基、メチルピペラジノ基またはモルホリノ基が特に好ましい。一般式(1)中のアシロキシ基としては特に限定されないが、一般的には炭素数2~10、好ましくは2~5であることが好適である。具体的にはアセトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が挙げられる。

【0035】一般式(1)中、 n は置換基 R^5 の個数を示し1または2の整数である。

【0036】前記一般式(2)中、

【0037】
【化12】



【0038】で示される基は、置換もしくは非置換の不飽和複素環基である。複素環基としては、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環が縮合した炭素数4~10の複素環基を挙げることができる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロリン環等の含窒素複素環；フラン環およびベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環およびベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環から誘導される2価の基を挙げることができる。また、上記の不飽和複素環基に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラールキル基、アシル基、ベンゾイロキシ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アミノ基、アシロキシ基、ハロゲン原子等が、1個または2個以上置換した不飽和複素環基を挙げることができる。

【0039】これら不飽和複素環基の置換基としては、前記一般式(1)中の置換基 R^1 ~ R^5 で具体的に説明したものと同種のものがそのまま例示できる。

【0040】本発明において好適なクロメン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。

【0041】1) 3-(2-ナフチル)-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

2) 8-メトキシ-3-(2-ナフチル)-3-フェニル-3H-ピリド(2;3-e)ベンゾピラン

3) 7-メトキシ-3-(2-ナフチル)-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

4) 7-ベンジル-3-(2-ナフチル)-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

5) 9-ベンゾイル-3-(2-ナフチル)-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

6) 8-エトチル-3-(2-(1-フルオロナフチル))-3-(4-メトキシフェニル)-2H-ベンゾ(h)クロメン

7) 5-メチル-3-(2-(7-メチルナフチル))-3-(4-シアノフェニル)-2H-ベンゾ(h)クロメン

8) 7-ピペリジノ-3-(2-(8-プロモナフチル))-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

9) 6-プロモ-9-エトキシ-3-(2-(6-フェニルナフチル))-3-(2-フルオロフェニル)-2H-ベンゾ(h)クロメン

10) 8-フェニル-3-(2-(8-エチルナフチル))-3-フェニル-2H-ベンゾ(h)クロメン

本発明の上記した一般式(1)および(2)で示される化合物は、一般に常圧常温で無色、あるいは淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(イ)~(ハ)

のような手段で確認できる。

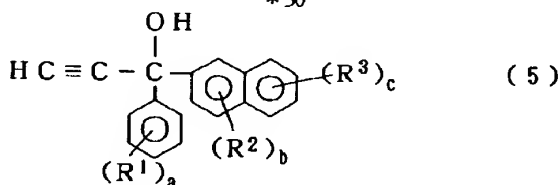
【0042】(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) を測定することにより、分子中に存在するプロトンの種類と個数を知ることができる。

【0043】すなわち、 $\delta 6.5 \sim 9 \text{ ppm}$ 付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、 $\delta 3 \sim 4.5 \text{ ppm}$ 付近に窒素が連結した炭素のプロトンに基づくピーク、 $\delta 2.5 \sim 4 \text{ ppm}$ 付近にカルボニルに結合した炭素のプロトンに基づくピークと $\delta 3.5 \sim 4 \text{ ppm}$ 付近に酸素に結合した炭素のプロトンに基づくピーク、 $\delta 1.2 \sim 2.5 \text{ ppm}$ 付近にアルキル基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれの δ ピーク強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知ることができる。

【0044】(ロ) 元素分析によって炭素、水素、窒素、イオウ、ハロゲンの各重量%を求めることができる。さらに、認知された各元素の重量%の和を100から減ずることにより、酸素の重量%を算出することができる。従って、相当する生成物の組成を決定することができる。

【0045】(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) を測定することにより、分子中に存在する炭素の種類を知ることができる。

【0046】即ち、 $\delta 15 \sim 40 \text{ ppm}$ 付近に、アルキル基の炭素に基づくピーク、 $\delta 110 \sim 160 \text{ ppm}$ 付近に芳香族炭化水素の炭素および酸素に結合した芳香族の炭素に基づくピーク、 $\delta 80 \sim 100 \text{ ppm}$ 付近に酸素に結合した4級炭素に基づくピーク、 $\delta 55 \sim 75 \text{ ppm}$ 付近に酸素に結合した2級の炭素のピークが現れる。



【0056】(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b および c は前記一般式(1)または(2)と同義。) 酸触媒下で反応させる方法によりクロメン化合物を与える。

【0057】上記一般式(3)で示される化合物または(4)で示される化合物で示される化合物と一般式(5)で示される化合物との反応は、代表的には次のようにして行われる。

【0058】これら2種の化合物の反応割合は、広い範囲から採用されるが、一般には1:10~10:1(モル比)の範囲から選択される。また酸触媒としては、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられ、添加量としては、上記一般式(3)または(4)の化合物と上記一般式(5)の化合

*【0047】本発明の一般式(1)または(2)で示される化合物の製造方法は、特に限定されず如何なる合成方法によって得ても良い。一般に好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

【0048】下記一般式(3)で表される化合物

【0049】

【化13】

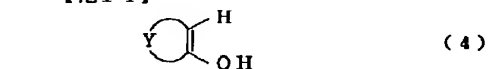


【0050】(但し、 R^4 、 R^5 および n は前記一般式(1)と同義。)

または下記一般式(4)で表される化合物と、

【0051】

【化14】



【0052】(但し、

【0053】

【化15】



【0054】は前記一般式(2)と同義。)

下記一般式(5)で表される化合物とを、

【0055】

【化16】

※物との重量和100重量部に対し、0.1~10重量部である。反応温度は、通常0~200℃が好ましく、溶媒としては、非プロトン性溶媒、例えば、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等が使用される。本発明の上記一般式(1)または(2)で示されるクロメン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒に良く溶ける。このような溶媒に一般式(1)または(2)で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、無色透明で、これに、太陽光あるいは紫外線を照射すると発色あるいは濃色に速やかに変化し、光を遮断すると速やかに元の無色に戻る良好な可逆的なフォトクロミック作用を呈する。このような一般式(1)または(2)の化合物のフォトクロミック作用は高分子固体マトリックス中でも同様な特性を示す。

【0059】かかる対象となる高分子固体マトリックスとしては、本発明の一般式(1)または(2)で示されるクロメン化合物が均一に分散するものであればよく、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0060】さらに、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリスエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシコハク酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1, 4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等メタクリレート化合物またはアクリレート化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体を重合してなる熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0061】また、これらの各単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合

物；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、α-メチルスチレンジイマー、プロモスチレン等のビニル化合物等のラジカル重合性単官能単量体との共重合体が挙げられる。

【0062】さらにはエタンジチオール、プロパントリオール、ヘキサンジチオール、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル等の多価チオール化合物と前記のラジカル重合性多官能単量体との付加重合体；ジフェニルエタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物とエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA等の多価アルコール化合物または前記した多価チオール化合物との付加重合体等が挙げられる。これらの原料単量体は1種または2種以上を混合して使用できる。

【0063】本発明の一般式(1)または(2)で示されるクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法としては、特に制限はなく一般的な手法を用いることができる。例えば、上記熱可塑性樹脂とクロメン化合物を溶融状態にて混練し、樹脂中に分散させる方法、または上記重合性多官能単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱または光にて重合させ、樹脂中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の表面にクロメン化合物を染色することにより樹脂中に分散させる方法等を挙げることができる。

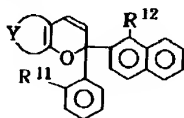
【0064】本発明のクロメン化合物は、フォトクロミック剤として広範囲に利用でき、例えば、銀塩感光剤に変わる各種の記録材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記録材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの各種記録材料として用いられる。その他、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。例えば、フォトクロミックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限はなく、具体的に例示するならば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中心にサンドウィッチする方法、あるいは重合性単量体に該クロメン化合物と熱または光重合開始剤を溶解させた後、所定の方法にて硬化させる方法、あるいはこのクロメン化合物を例えばシリコンオイル中に溶解させて150~200℃で10~60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法がある。さらに、上記ポリマーフィルムをレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法なども考えられる。

【0065】本発明において発色濃度、退色速度等の観

点から特に好ましいクロメン化合物は、下記一般式で示されるクロメン化合物である。

【0066】

【化17】



(6)

【0067】(但し、

【0068】

【化18】



【0069】は、置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、 R^{11} および R^{12} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基およびフッ素原子から選ばれた基である。}

【0070】

【発明の効果】本発明のクロメン化合物は、溶液または高分子中に均一に分散させた場合、室温付近(20~30℃)は勿論のこと、室温より高温(30~40℃)においても高い発色濃度を示し、さらに速い退色速度を示す。例えば、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミックレンズは、屋外に置いては濃く発色するため優れた遮光性を与え、暗い室内に戻ったときは、速やかに退色することから、視野を遮ることはない。

【0071】

【実施例】以下、本発明を説明するために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」である。

【0072】実施例1

下記化合物2.88g(0.02mol)と

【0073】

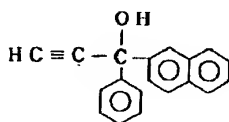
【化19】



【0074】下記化合物5.48g(0.02mol)と、

【0075】

【化20】



【0076】p-トルエンスルホン酸0.0836g(0.00044mol)をトルエン150mlに溶解し、2時間加熱還流した。

【0077】反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより、精製することにより、微黄色結晶のクロメン化合物3.07g(0.008mol)を得た。収率は40%であった。

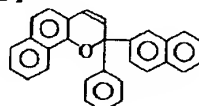
【0078】この化合物の元素分析値は、C90.54%、H5.26%、O4.20%であって、C₂₉H₂₀O₁に対応する計算値であるC90.6%、H5.24%、O4.16%に極めてよく一致した。またプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.5~

9.0ppm付近にアロマチックなプロトンに基づく20Hのピーク(図1)。また、¹³C-NMRを測定したところ、 δ 110~160ppm付近にナフタレン環にベンゼン環およびクロメンの3、4位の炭素に基づくピーク、 δ 80ppm付近にクロメンの2位に基づくピークを示した。

【0079】上記の結果から、単離生成物は下記の構造式(7)で示される化合物であることを確認した。

【0080】

【化21】



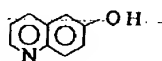
(7)

【0081】実施例2

下記化合物2.87g(0.02mol)と、

【0082】

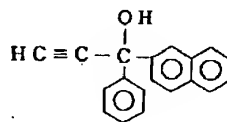
【化22】



【0083】と下記化合物5.48g(0.02mol)と、

【0084】

【化23】



【0085】硫酸0.0836g(0.00085mol)をトルエン100mlに溶解し、2時間還流した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製することにより、淡黄色結晶のクロメン化合物2.9g(0.007mol)を得た。収率は35%であった。

【0086】この化合物の元素分析値は、C87.25%、H4.96%、N3.65%、O4.14%であって、C₂₈H₁₉N₁O₁に対応する計算値であるC87.25%、H4.97%、N3.63%、O4.15%に極めてよく一致した。またプロトン核磁気共鳴スペクトル

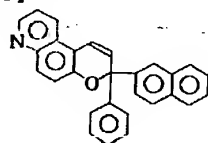
13

ルを測定したところ、 $\delta 6.5 \sim 9.0$ ppm付近にアロマトニックなプロトンに基づく $19H$ のピークを示した。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、 $\delta 110 \sim 160$ ppm付近にキノリン環、ナフタレン環、ベンゼン環およびクロメンの3、4位の炭素に基づくピーク、 $\delta 80$ ppm付近にクロメンの2位に基づくピークを示した。

【0087】上記の結果から、単離生成物は下記の構造式(8)で示される化合物であることを確認した。

【0088】

【化24】



(8)

14

*【0089】実施例3~44

実施例1~2と同様にして表1に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物について、実施例1と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表1に示す構造式で示される化合物であることを確認した。

【0090】また、表2にこの化合物の元素分析値および各化合物の構造式から求めた計算値を示した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルの数値についても示した。

10 【0091】

【表1】

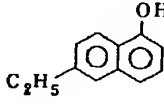
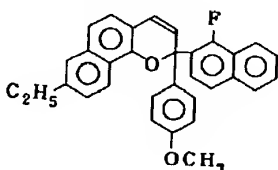
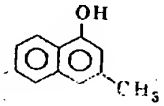
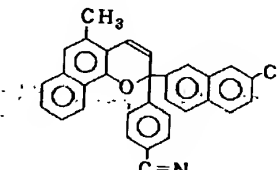
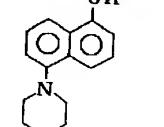
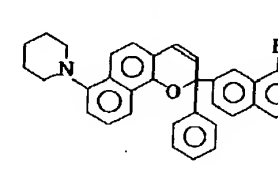
表 1

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
3			16
4			14
5			22

【0092】

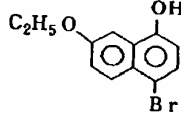
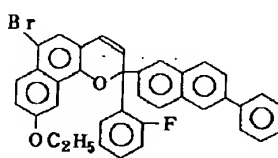
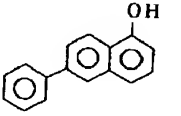
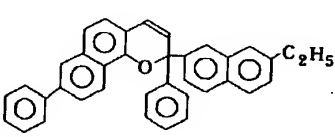
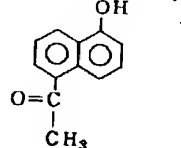
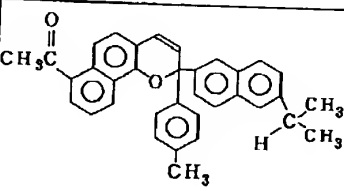
※40※【表2】

表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
6			9
7			8
8			12

【0093】

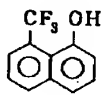
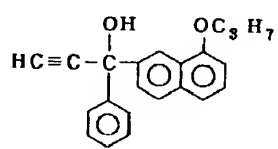
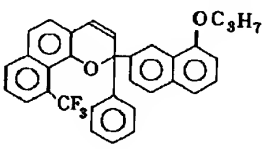
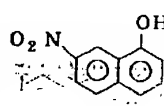
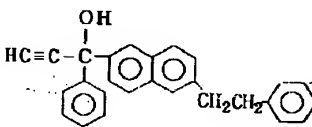
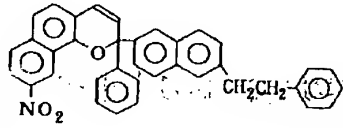
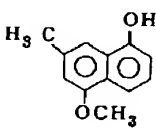
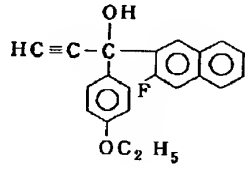
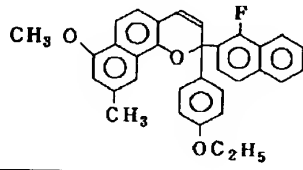
表 1 * * 【表3】
(つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
9			11
10			7
11			6

【0094】

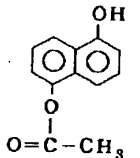
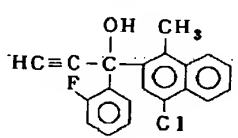
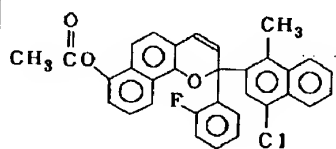
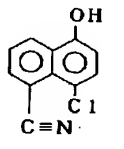
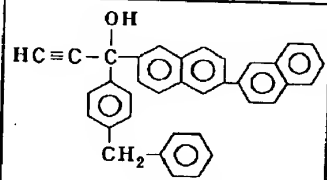
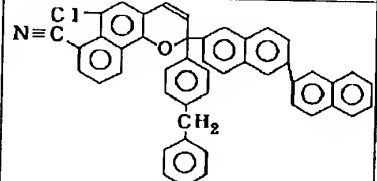
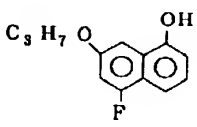
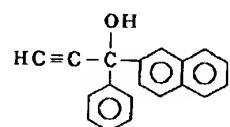
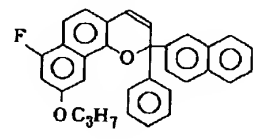
※ ※ 【表4】

表 1 (つづき)

実施例	原	料	生 成 物	収率(%)
12				4
13				4
14				5

【0095】

表 1 * * 【表5】
(つづき)

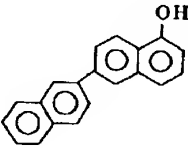
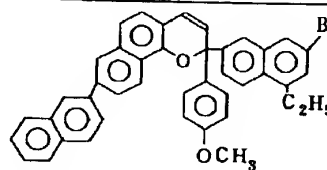
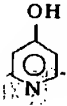
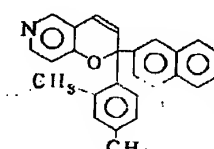
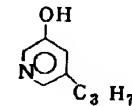
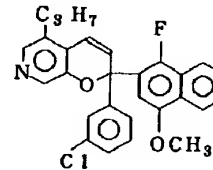
実施例	原	料	生 成 物	収率(%)
15				7
16				3
17				9

【0096】

※ ※ 【表6】

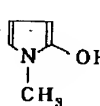
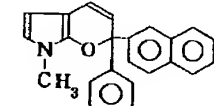
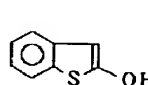
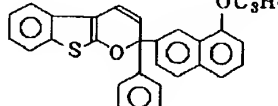
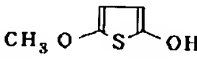
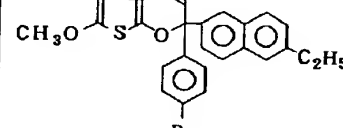
表 1 (つづき)

20

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
18			6
19			7
20			18

【0097】

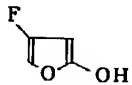
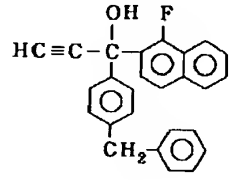
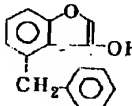
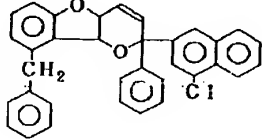
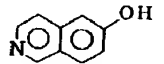
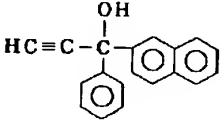
表 1 * * 【表7】
(つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
21			18
22			15
23			7

【0098】

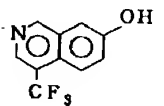
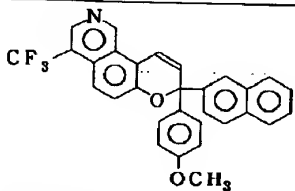
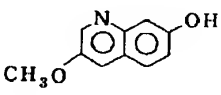
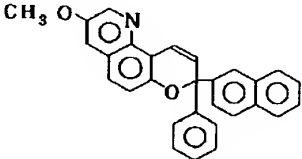
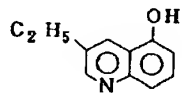
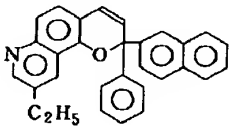
※ ※ 【表8】

表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
24			15
25			6
26			28

【0099】

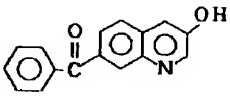
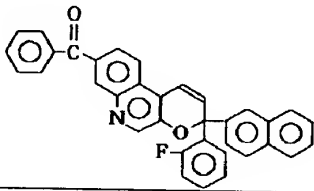
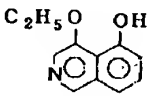
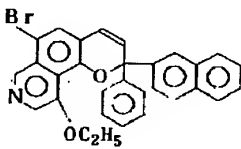
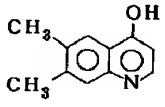
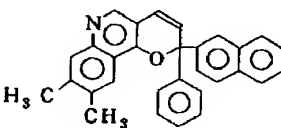
表 1 * * 【表9】
(つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
27			8
28			25
29			12

【0100】

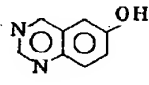
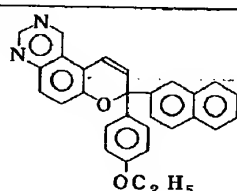
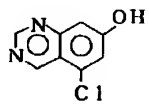
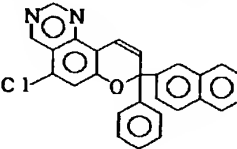
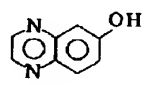
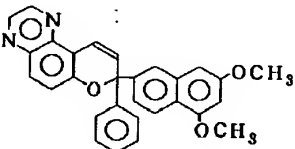
※ ※ 【表10】

表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
30			14
31			10
32			11

【0101】

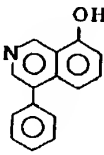
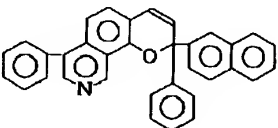
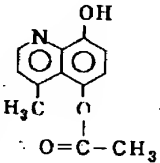
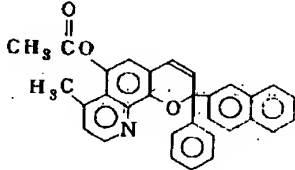
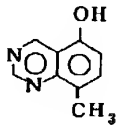
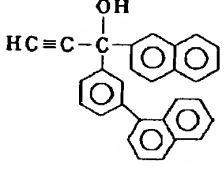
* * 【表11】
表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
33			18
34			6
35			9

【0102】

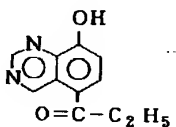
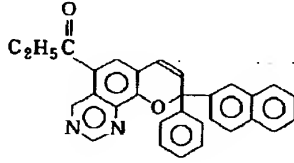
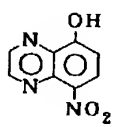
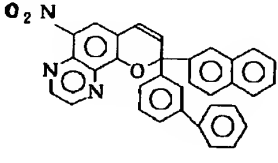
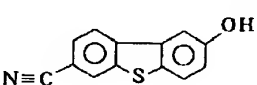
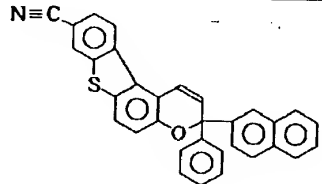
* * 【表12】

表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
36			7
37			4
38			3

【0103】

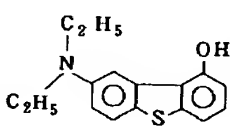
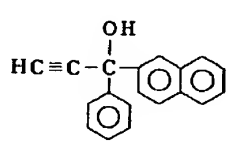
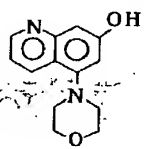
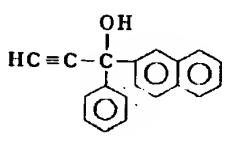
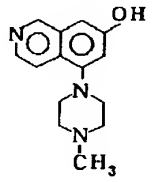
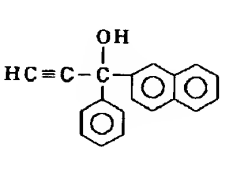
表 1 * * 【表13】
(つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
39			3
40			4
41			10

【0104】

※ ※ 【表14】

表 1 (つづき)

実施例	原 料	生 成 物	収率(%)
42			9
43			10
44			9

【0105】

* * 【表15】

【0106】

表2

実測例
No.

元素分析値 (%)

実験値

計算値

C	H	N	O	F	その他	C	H	N	O	F	その他
3	86.91	5.34		7.75		86.63	5.35		7.72		
4	91.12	5.54		3.34		91.11	5.52		3.37		
5	88.45	4.98		6.57		88.50	4.95		6.55		
6	86.42	5.68		3.63	4.27	86.46	5.67		3.60	4.27	
7	86.82	5.22		3.65	4.31	86.85	5.24		3.62	4.29	
8	74.70	5.20	2.54	2.91		74.72	5.16	2.56	2.93		Br 14.62
9	73.85	4.32		5.35	3.18	73.88	4.36		5.32	3.16	Br 13.28
10	91.02	5.76		3.22		90.95	5.78		3.27		
11	87.08	6.30		6.62		87.10	6.27		6.63		
12	77.62	4.98		6.28	11.20	77.63	4.94		6.27	11.16	
13	83.29	5.15	2.60	8.96		83.28	5.10	2.62	9.00		Br 11.33 Cl 5.03
14	82.50	5.04		8.90	3.56	82.51	5.05		8.91	3.53	

¹H-NMRスペクトル (ppm)

δ 6.5~9.0ppm:19H, δ 3.5~5.5ppm:3H
 δ 6.5~9.0ppm:24H, δ 2.2~3.5ppm:2H
 δ 6.5~9.0ppm:24H

δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 3.5~5.5ppm:3H
 δ 1.2~2.5ppm:5H
 δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 1.2~3.0ppm:6H
 δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 3.0~4.5ppm:4H
 δ 1.2~2.5ppm:6H
 δ 6.5~9.0ppm:21H, δ 3.0~5.5ppm:2H
 δ 1.2~2.5ppm:3H

δ 6.5~9.0ppm:23H, δ 1.2~3.0ppm:5H
 δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 1.2~3.0ppm:13H

δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 3.0~4.5ppm:2H
 δ 1.2~2.5ppm:5H
 δ 6.5~9.0ppm:23H, δ 1.2~3.0ppm:4H
 δ 6.5~9.0ppm:16H, δ 3.0~4.5ppm:5H
 δ 2.2~3.0ppm:6H

30

* * 【表16】

表2 (つづき)

実施例 No.	元素分析値 (%)											計算値	1H-NMRスペクトル (ppm)	
	実験値					計算値								
	C	H	N	O	F	その他	C	H	N	O	F			
1 5	75.50	4.38		9.48	3.70	Cl 6.95	75.52	4.36		9.43	3.73	Cl 6.97	δ 6.5~9.0ppm:16H, δ 1.2~3.0ppm:6H	
1 6	85.50	4.59	2.20	2.46		Cl 6.41	85.51	4.58	2.12	2.42		Cl 5.37	δ 6.5~9.0ppm:28H, δ 1.2~3.0ppm:2H	
1 7	83.48	5.45		6.94	4.15		83.46	5.47		8.95	4.13		δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 3.0~4.5ppm:2H δ 1.2~2.5ppm:5H	
1 8	77.95	4.78		4.95		Br 12.32	77.90	4.82		4.94		Br 12.34	δ 6.5~9.0ppm:23H, δ 3.0~5.5ppm:3H δ 1.2~2.5ppm:5H	
1 9	85.90	5.86	3.84	4.40			85.92	5.82	3.85	4.41			δ 6.5~9.0ppm:15H, δ 1.2~2.5ppm:6H	
2 0	73.84	4.90	2.98	5.74	4.05	Cl 7.49	73.80	4.91	2.97	6.78	4.03	Cl 7.51	δ 6.5~9.0ppm:13H, δ 3.0~5.5ppm:3H δ 1.2~2.5ppm:7H	
2 1	85.44	5.69	4.16	4.71			85.43	5.88	4.15	4.74			δ 6.5~9.0ppm:16H, δ 3.0~5.0ppm:3H	
2 2	79.54	5.77		7.32		S 7.37	79.60	5.76		7.31		S 7.33	δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 3.0~5.5ppm:2H δ 1.2~2.5ppm:5H	
2 3	64.50	4.58		8.89		S 6.88	64.52	4.55		6.88		S 6.89	δ 6.5~9.0ppm:13H, δ 3.0~5.5ppm:3H δ 1.5~3.0ppm:5H	
2 4	79.48	4.55		7.32	8.65	Br 17.16	79.44	4.60		7.30	8.65	Br 17.17	δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 1.5~3.0ppm:2H	
2 5	81.86	4.64		6.42		Cl 7.08	81.84	4.65		6.41		Cl 7.10	δ 6.5~9.0ppm:21H, δ 1.5~3.0ppm:2H	

【0108】
【表18】

表2 (つづき)

実施例 No.	元素分析値 (%)												¹ H-NMRスペクトル (ppm)
	実験値					計算値							
	C	H	N	O	F	その他	C	H	N	O	F	その他	
2 6	87.26	4.95	3.65	4.14			87.25	4.97	3.63	4.15			δ 6.5~8.0ppm:18H
2 7	74.50	4.18	2.91	6.65	11.76		74.53	4.17	2.90	6.62	11.78		δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 3.0~5.5ppm:3H
2 8	87.20	5.32	3.49	3.99			87.25	4.79	3.63	4.15			δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 3.0~5.5ppm:3H
2 9	87.20	5.55	3.41	3.84			87.14	5.60	3.39	3.87			δ 6.5~9.0ppm:18H, δ 1.2~2.5ppm:5H
3 0	82.80	4.38	2.79	6.26	3.76		82.82	4.37	2.76	6.30	3.74		δ 6.5~9.0ppm:22H
3 1	70.88	4.38	2.71	6.32		8r 15.70	70.87	4.38	2.75	6.29		8r 15.72	δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 3.5~5.5ppm:2H δ 1.2~2.5ppm:3H
3 2	87.16	5.60	3.38	3.86			87.14	5.60	3.39	3.87			δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 1.5~3.0ppm:6H
3 3	80.90	5.18	6.48	7.44			80.91	5.15	6.51	7.43			δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 3.0~5.0ppm:2H δ 1.2~2.5ppm:3H
3 4	77.10	4.01	6.68	3.79		Cl 8.42	77.05	4.07	6.65	3.81		Cl 8.42	δ 6.5~9.0ppm:17H
3 5	78.05	4.98	6.24	10.73			78.01	4.97	6.27	10.75			δ 6.5~9.0ppm:16H, δ 3.0~5.0ppm:6H
3 6	88.50	5.00	3.05	3.45			88.48	5.02	3.03	3.47			δ 6.5~9.0ppm:23H
3 7	81.40	5.04	3.06	10.50			81.38	5.07	3.06	10.49			δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 1.5~3.5ppm:6H
3 8	86.80	4.81	5.35	3.03			86.83	4.79	5.33	3.04			δ 6.5~9.0ppm:22H, δ 1.2~2.5ppm:3H
3 9	81.46	5.06	6.32	7.22			81.43	5.01	6.33	7.23			δ 6.5~9.0ppm:17H, δ 1.2~3.0ppm:5H
4 0	78.10	4.15	8.29	9.46			78.09	4.17	8.28	9.46			δ 6.5~9.0ppm:21H

33

(18)

特開平8-295690

表2 (つづき)

実施例 No.	元素分析値 (%)												1H-NMRスペクトル (ppm)
	実験値						計算値						
	C	H	N	O	F	その他	C	H	N	O	F	その他	
4 1	82.58	4.07	3.03	3.42		\$ 6.94	82.55	4.11	3.01	3.44		\$ 6.89	δ 6.5~9.0ppm: 19H
4 2	82.20	5.68	2.75	3.15		\$ 6.22	82.16	5.71	2.74	3.13		\$ 6.26	δ 6.5~9.0ppm: 19H, δ 3.0~5.5ppm: 4H δ 1.2~2.5ppm: 6H
4 3	81.65	5.58	5.95	6.82			81.68	5.57	5.95	6.80			δ 6.5~9.0ppm: 18H, δ 3.0~5.0ppm: 8H
4 4	81.99	6.01	6.65	3.35			81.96	6.04	6.69	3.31			δ 6.5~9.0ppm: 18H, δ 3.0~5.0ppm: 11H

【0109】実施例45

実施例1で得られたクロメン化合物0.1部と、テトラエチレングリコールジメタクリレート70部、トリエチレングリコールジメタクリレート15部、グリシジルメタクリレート10部、2-ヒドロエチルメタクリレート5部、重合触媒としてパーブチルND1部を加え、完全に溶解するまで十分に混合した。この混合液をガラス板

(19)

特開平8-295690

35

とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入し、エアオープンにて、35℃~90℃を20時間かけて昇温し重合した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

【0110】得られた重合体(厚み2mm)に、浜松ホトニクス製のキセノンランプLE-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、フォトクロミック特性を測定した。フォトクロミック特性は次のようなもので表した。結果を表3に示した。

【0111】最大吸収波長(λMAX): (株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャ

ネルフォトディテクターMCPD100

0)より、この重合体の発色前後のλMAXを求めた。

【0112】ε(120秒): 最大吸収波長における、この重合体の上記条件下での照射120秒間後の吸光度。

【0113】ε(0秒): 光を照射したときの最大吸収波長と同じ波長での未照射状態の重合体の吸光度。

【0114】ε(120秒)-ε(0秒): 発色濃度

半減期t_{1/2}: 120秒間照射後、この重合体の吸光度が、(ε(120秒)-ε(0秒))の1/2まで低下するのに要する時間。

【0115】実施例46~88

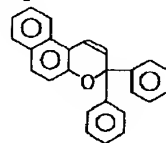
実施例45においてクロメン化合物として、実施例2~44で得られたクロメン化合物を用いた以外は、実施例45と同様に行った。結果を表3に示した。

【0116】比較例1~2

さらに、比較のために、下記式で示される2種類のクロメン化合物について実施例45と同様の方法にてフォトクロミック特性を測定した。結果を表3に示した。

【0117】

【化25】

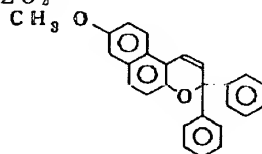


(A)

40

【0118】

【化26】



(B)

【0119】

* * 【表19】

表 3

実施例 No	化合物 No	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(120\text{秒}) - \epsilon(0\text{秒})$	$t_{1/2}(\text{s})$
45	1	450	1.2	90
46	2	458	0.8	45
47	3	478	1.15	85
48	4	476	1.02	87
49	5	458	0.89	92
50	6	452	1.35	75
51	7	458	0.95	65
52	8	485	1.54	95
53	9	450	1.01	78
54	10	460	1.0	68
55	11	440	0.92	73
56	12	440	0.89	60
57	13	450	0.95	72
58	14	470	1.2	88
59	15	445	1.37	95
60	16	442	1.15	75
61	17	432	0.90	77
62	18	452	1.13	84
63	19	442	0.8	40
64	20	475	0.96	50
65	21	452	0.76	43
66	22	440	0.9	48

【0120】

* * 【表20】

表 3 (つづき)

実施例 No	化合物 No	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon(120秒) - \epsilon(0秒)$	$t_{1/2}(s)$
67	23	448	0.92	50
68	24	460	1.0	40
69	25	448	0.75	42
70	26	456	0.70	41
71	27	478	0.76	42
72	28	480	1.0	48
73	29	450	1.15	83
74	30	464	0.93	48
75	31	455	1.05	78
76	32	442	1.05	72
77	33	476	0.78	52
78	34	474	0.76	41
79	35	460	0.70	45
80	36	450	1.0	90
81	37	480	1.2	96
82	38	442	0.95	80
83	39	464	0.96	82
84	40	430	0.85	64
85	41	475	0.77	48
86	42	490	1.3	96
87	43	446	1.2	50
88	44	442	1.15	48
比較例 No	化合物 No	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon(120秒) - \epsilon(0秒)$	$t_{1/2}(s)$
1	A	436	0.48	40
2	B	472	0.74	90

【0121】本発明の化合物は、比較例1の化合物に比べ発色濃度が高く、比較例2の化合物に比べ退色速度が同等か速く、発色濃度ならびに退色速度に優れた化合物である。

*

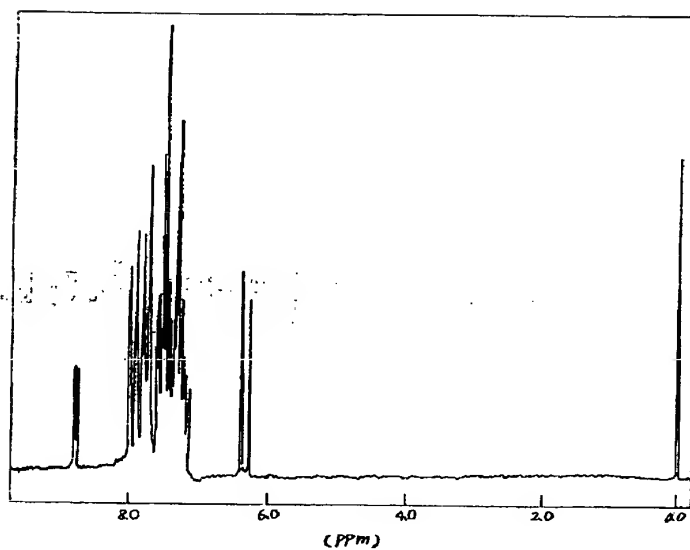
*【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルである。

(22)

特開平8-295690

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/004

識別記号

501

片内整理番号

FI

G03F 7/004

技術表示箇所

501